

Etude physico-chimique des bouteilles d'eau conditionnées en poly(éthylène téréphtalate)

Titre court : Etude des bouteilles d'eau en PET

Cristina Bach

Laboratoire d'Etudes et de Recherches en Hydrologie (LERH)- Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA), 40 rue Lionnois, F54000 Nancy France.

Doctorante

Tél. : 03 83 38 87 26, Fax : 03 83 38 87 20, e-mail : c.bach@afssa.fr

Xavier Dauchy

Laboratoire d'Etudes et de Recherches en Hydrologie (LERH)- Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA), 40 rue Lionnois, F54000 Nancy, France.

Responsable Unité Chimie des Eaux

Tél. : 03 83 38 87 24, Fax : 03 83 38 87 20, e-mail : x.dauchy@afssa.fr

Laurent David

Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomateriaux (LMPB), Bât. ISTIL, UCB Lyon 1, F69622 Villeurbanne Cedex, France.

Professeur

Tél. : 04 72 43 16 05, Fax : e-mail : Laurent.David@univ-lyon1.fr

Serge Etienne

Nancy Université, Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Dpt SI2M - Parc de Saurupt – CS 14234, F54042 Nancy Cedex, France.

Professeur

Tél : 03 83 36 83 14, Fax : 03 83 36 83 36, e-mail : Serge.Etienne@eeigm.inpl-nancy.fr

Résumé

Plusieurs études ont détecté certaines substances dans les eaux en bouteille PET. Leur présence est peu compatible avec une pollution des ressources. L'origine des ces substances est controversée. Une hypothèse possible est la diffusion des constituants de l'emballage (monomères, catalyseurs, additifs et néoformés) vers l'eau due à certaines conditions de stockage (temps, température, exposition aux UV...). D'une part, la migration de l'acétaldéhyde et de l'antimoine a été évaluée en soumettant un panel de bouteilles à un stockage à température ordinaire et à 40°C pendant 45 jours. D'autre part, une caractérisation physique de l'emballage a été réalisée. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour déterminer la nature chimique et l'état structural du polymère. L'analyse calorimétrique a été utilisée pour définir la température de transition vitreuse et le taux de cristallinité de la bouteille. Les mouvements de chaînes macromoléculaires ont été observés par spectrométrie mécanique à basse fréquence. Finalement, la diffraction des rayons X à grands angles et petits angles (WAXS et SAXS) a permis de caractériser la structure et l'arrangement des chaînes du polymère dans l'emballage en PET.

Mots clefs

PET, migration, eau embouteillée

Abstract

Several studies have shown the presence of compounds not expected *a priori* in bottled water. One of the possible sources is the diffusion of constituents from PET E to water (monomers, catalysts, additives or degradation products) after exposure to different conditions of storage, time, temperature or/and sunlight. The migration of acetaldehyde and antimony have been observed at room temperature and at 40°C for 45 days. At the same time, a physico-chemical characterisation of the PET E bottle has been performed. IRTF spectroscopy was carried out in order to determine the nature of polymeric material and its structural state. The cristallinity ratio and the glass transition temperature were observed by calorimetric measurements. Low frequency mechanical spectroscopy was used to characterise the dynamics of molecular motions in the polymer. Finally, X-ray scattering (WAXS and SAXS) was achieved to determine the structure and arrangement of PET E chains in the bottle.

Keywords

PET, migration of constituents, bottled water

1. Introduction

Le poly(éthylène téréphtalate) (PET E) est largement utilisé dans l'industrie alimentaire, notamment pour les boissons et les eaux conditionnées. La préférence de ce polyester comme emballage de l'eau est due à son inertie chimique et à ses propriétés physiques comme la transparence, la légèreté, l'étanchéité aux gaz et la facilité du recyclage [1].

1.1. La synthèse du PET E

Plusieurs réactions peuvent être utilisées pour la synthèse du PET : (i) la réaction de l'acide téréphtalique avec l'oxyde d'éthylène, (ii) la polyestérification directe de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique ou (iii) la polytransestérification du téréphtalate de diméthyle par l'éthylène glycol [2]. La voie de synthèse la plus utilisée dans l'industrie des emballages est la polyestérification. La première étape de ce procédé consiste en une prépolycondensation du téréphtalate de diméthyle avec l'éthylène glycol qui conduit majoritairement au bis-2-hydroxyéthyl téréphtalate (BHET) avec un mélange d'oligomères de très bas poids moléculaire. La deuxième étape consiste en la polycondensation du BHET accélérée par des catalyseurs à base d'antimoine ou germanium [3].

1.2. Mise en forme des bouteilles en PET

La fabrication des bouteilles en PET consiste en trois étapes : l'extrusion à partir des granulés, le moulage de la matière fondue pour obtenir la préforme et le soufflage de celle-ci.

Les granulés de PET fondus sont injectés dans un moule afin d'obtenir une préforme qui est presque complètement amorphe. Dans cette étape, le polymère est soumis à des

températures supérieures à 280°C, ce qui est susceptible d'entraîner une dégradation thermique du PET et générer de l'acétaldéhyde et l'éthylène glycol [4].

Le soufflage de la préforme est effectué par bi-étirage radial et axial à des températures comprises entre 100°C et 125°C. La préforme amorphe possède une masse volumique de 1330 kg.m⁻³, alors que la bouteille est partiellement cristallisée entre 20-25% avec une masse volumique supérieure à celle de la préforme de 1360 kg.m⁻³ [2].

1.3. Composés détectés dans l'eau embouteillée en PET

Durant ces dernières années, plusieurs études ont montré la présence de divers composés dans les eaux embouteillées en PET. L'acétaldéhyde, un produit de dégradation thermique généré durant l'injection du PET fondu pour élaborer la préforme, a été détecté dans des eaux plates et carbonatées conditionnées en PET avec des concentrations en poids de quelques ppb et avec des bouteilles exposées à différentes conditions de températures et à différents temps de contact [5,6]. Le formaldéhyde et l'acétone aussi ont été détectés dans certains cas [7].

Une autre substance largement étudiée est l'antimoine (Sb). Les catalyseurs à base d'antimoine (généralement des acétates et des oxydes) sont utilisés dans 90% de la production mondiale de PET [8]. L'antimoine a été trouvé dans des eaux embouteillées en PET après l'exposition des bouteilles à différentes conditions de température et de lumière, paramètres qui semblent induire une augmentation de la concentration Sb dans l'eau embouteillée [8-10]. Il apparaît que les concentrations en antimoine sont supérieures dans des eaux carbonatées par rapport aux eaux plates avec les mêmes conditions de stockage et les mêmes types de bouteilles [10].

D'autres substances relatives aux additifs utilisés dans la production des matériaux plastiques ont été mises en évidence dans les eaux embouteillées en PET. L'origine de ces

substances n'est pas très claire. Tout récemment la présence en phtalates a été détectée dans des eaux embouteillées en PET avec des concentrations 20 fois plus élevées que dans les mêmes eaux conditionnées dans des bouteilles en verre, sans dépasser toutefois la valeur de référence fixée par la US Environmental Protection Agency [11]. Une pollution par phtalate de dioctyle a été détectée dans l'eau minérale embouteillée en PET mais elle a été aussi trouvée dans la même eau minérale conditionnée dans des bouteilles en verre. Par conséquent, l'auteur conclue que cette contamination s'est produite sur la ligne d'embouteillage [12]. Mais dans certains cas, il n'est pas évident d'expliquer la présence des composés comme le 4-nonylphénol ou bisphénol A, plutôt associés aux emballages en polycarbonate et non en PET [13].

En conclusion, l'origine de ces diverses substances présentes dans l'eau embouteillée est controversée et mal définie. Dans la présente étude on s'intéresse à la diffusion des constituants de l'emballage vers l'eau en relation avec différentes conditions de stockage des bouteilles.

2. Objectifs

Le but est d'établir une corrélation entre les propriétés physiques de l'emballage de l'eau et la présence des certains composés dans l'eau embouteillée.

Afin d'atteindre nos objectifs, une étude de la cinétique de l'évolution des concentrations de certains migrants dans l'eau suivant des conditions contrôlées a été d'abord réalisée pour différentes dénominations commerciales. Ensuite, une caractérisation physique et un contrôle de la nature chimique du PET qui constitue les bouteilles commerciales, ont été étudiés.

3. Matériels et méthodes

3.1. Analyse des eaux embouteillées

3.1.1. Choix des échantillons

Trois marques commerciales référencées ici A, B et C ont été prises en compte. Cet échantillonnage réalisé à partir des bouteilles commercialisées en France a été choisi en croisant le type d'eau (carbonatation, minéralisation) avec des critères morphologiques de l'emballage (texture, couleur,...etc.) (Tableau 1). L'eau A est une eau minérale fortement gazeuse qui est conditionnée en bouteille en verre (A1) et son équivalent en bouteille PET (A2) contenant un matériau barrière fonctionnel en polyamide (PA-6), placé entre deux couches en PET. Les eaux du groupe B sont conditionnées en bouteille monocouche en PET. Il s'agit d'une eau de source non gazeuse (B1), de son équivalent en eau faiblement gazeuse (B2) et fortement gazeuse (B3). L'eau C est une eau de source plate, elle aussi conditionnée en PET. Pour ce dernier cas et contrairement aux autres pour lesquels la préforme est réalisée sur un site distinct, les 3 phases (granulé, préforme, soufflage) et l'embouteillage sont réalisées en flux continu sur le même site.

3.1.2. Dosage de l'acétaldéhyde dans les eaux.

Une méthode de dosage de l'acétaldéhyde a été développée. L'analyse est basée sur la dérivation de ce composé avec le o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine (PFBOA) et quantification par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec un détecteur à capture d'électrons (ECD).

Les conditions opératoires pour la réaction de dérivation ont été optimisées à partir des informations issues de la littérature [7,14,15]. De ce fait, la dérivation a été réalisée avec un 1 mL de solution de PFBOA (concentration à 1g.L^{-1}) en contact avec 20 mL d'eau pendant 1h à température ordinaire et à l'abri de la lumière. Après la réaction de dérivation, le mélange de réaction a été extrait avec 1 mL d'hexane. Un volume d'1 μL d'extrait a été injecté via un injecteur 1177 VARIAN en mode « splitless » dans la

colonne chromatographique. La séparation chromatographique a été obtenue sur une colonne DB5MS (30 m × 0,25 mm ; 0,25 µm d'épaisseur de film) sur un appareil GC 3800 VARIAN équipé d'un détecteur ECD. La programmation du four a été fixée en suivant les indications décrites préalablement [7].

La quantification est obtenue au moyen d'une gamme d'étalonnage qui va de 1µg.L⁻¹ à 100µg.L⁻¹ dans l'hexane. La limite de quantification (LQ) de l'acétaldéhyde pour cette méthode analytique est de 1µg.L⁻¹ (soit 1ppb en poids).

3.1.3. Dosage de l'antimoine dans les eaux.

L'analyse de Sb a été réalisée selon la norme EN ISO 17294-2 [16] par Spectrométrie de Masse avec Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS) sur un appareil Thermo-Fisher Scientific X Series II. La LQ de la méthode est de 100 ng.L⁻¹ pour Sb (soit 0,1 ppb en poids).

3.2. Caractérisation physique des bouteilles

3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

L'IRTF a été utilisée pour déterminer la nature chimique et l'état structural du polymère. L'obtention des spectres a été réalisée avec un Nicolet 460 Spectrometer E.S.P avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹. La préparation de l'échantillon a consisté en un polissage mécanique d'un fragment prélevé dans la partie étirée de la bouteille en PET jusqu'à obtenir une épaisseur de quelques micromètres.

3.2.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).

L'analyse calorimétrique a été utilisée pour définir la température de transition vitreuse de la phase amorphe (*T_g*) et le taux de cristallinité de la phase cristallisée par étirage des bouteilles en PET avec un appareil DSC-131 Setaram. Les fragments de PET des

bouteilles (quelques mg) ont été analysés de 20°C à 350°C avec une vitesse de chauffage 10 K.min⁻¹. Le taux de cristallinité (χ) a été déterminé selon l'équation (1) où ΔH_c et ΔH_f sont l'enthalpie de cristallisation et de fusion du polymère étudié, respectivement et ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion idéale du PET [17].

$$\chi = \frac{(\Delta H_f - \Delta H_c)}{\Delta H_f^0} \quad \text{Equation (1)}$$

3.2.3. Spectrométrie Mécanique à Basse Fréquence.

Cette technique consiste à mesurer le module d'élasticité dynamique du matériau, selon $G^* = G \exp j\varphi$ en fonction de la fréquence et de la température. La déformation relative pendant les mesures ne dépasse pas 10⁻⁵. Ces mesures permettent de caractériser la mobilité des chaînes macromoléculaires, ce qui a été utilisé ici pour déterminer la relaxation structurale et la température de transition vitreuse T_g de la phase amorphe de la partie cristallisée par étirage des bouteilles en PET [18].

3.2.4. Diffraction de Rayons X (SAXS et WAXS).

La diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS) a permis de caractériser avec plus de détail la structure et l'arrangement des chaînes du polymère dans l'emballage en PET. Les études ont été réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron (ESRF Grenoble, ligne D2AM), avec une énergie de faisceau 18 keV. L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel 2D a permis d'étudier les effets d'orientation.

4. Résultats

4.1. Diffusion des composés de l'emballage vers l'eau.

Comme indiqué dans la section 1.3, un grand nombre de substances de nature variées ont été détectées dans l'eau embouteillée en PET. Dans notre cas, l'étude de diffusion a été limitée à l'analyse de l'acétaldéhyde et l'antimoine dans l'eau.

Deux tests de diffusion ont été réalisés sur une durée de 45 jours, l'un à température ordinaire à l'abri de la lumière et l'autre à 40°C dans une étuve BINDER Modèle M240. Les résultats ont été obtenus en prenant la moyenne de trois réplicats analysés (trois bouteilles distinctes sont utilisées à chaque fois).

4.1.1. Comparaison de la teneur d'acétaldéhyde dans trois désignations commerciales distinctes.

De façon générale, la teneur en acétaldéhyde dans la préforme ne doit pas dépasser 2 mg.kg⁻¹ si on souhaite garantir une bonne qualité de bouteille. Cependant, une augmentation de la température de quelques degrés suffit à produire des préformes à haute teneur en acétaldéhyde (> 10 mg.kg⁻¹) à partir de granulés en contenant moins de 3 mg.kg⁻¹[19].

Les essais réalisés sur les eaux A1 embouteillées en verre ont montré que la concentration d'acétaldéhyde dans l'eau est inférieure à la LQ (< 1 µg.L⁻¹) de notre méthode analytique pour les bouteilles stockées à température ordinaire ainsi que pour les bouteilles conservées à 40°C durant 45 jours. Les mêmes types d'eaux A2 embouteillées en PET (Fig. 1), contiennent jusqu'à 15 µg.L⁻¹ d'acétaldéhyde pour un stockage à température ordinaire. Cette teneur augmente jusqu'à 50 µg.L⁻¹ pour un stockage à 40°C pendant 45 jours. Ceci montre que l'acétaldéhyde a diffusé de l'emballage en PET vers l'eau et que cette migration s'accélère avec la température, comme attendu.

Par rapport aux trois types d'eaux B, qui sont conditionnées dans les mêmes types d'emballage monocouche en PET, le seul facteur pouvant agir sur la concentration

d'acétaldéhyde est le degré de carbonatation. L'eau plate B1 (Fig. 2) présente une teneur maximale d'acétaldéhyde au bout de 4^{ème} jour de stockage, aux alentours de 4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 20°C et 14 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 40°C. Mais au 7^{ème} jour de conservation, la teneur en acétaldéhyde devient inférieure à la LQ de la méthode d'analyse. En effet, on observe un phénomène de disparition de ce composé. Par contre, la concentration d'acétaldéhyde dans les eaux gazeuses B2 et B3 augmente au cours du temps pour les deux conditions de conservation. Le profil du graphique de l'eau B2 représenté dans figure 3 est similaire à celui de l'eau B3 représenté dans la figure 4. Pour l'eau B2 et B3, la température est à nouveau un facteur agissant sur la migration de ce composé. Au contraire, le degré de carbonatation d'une eau gazeuse ne semble pas influencer la migration puisque l'eau légèrement gazeuse B2 et l'eau fortement gazeuse B3 aboutissent la même teneur d'acétaldéhyde aux alentours de 35 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'essai à température ordinaire et à 40°C, respectivement.

Dans le cas de l'eau plate C conditionnée en bouteille en PET (Fig. 5), on observe qu'à température ordinaire, l'acétaldéhyde atteint sa concentration maximale au bout de 4 jours, puis sa concentration diminue jusqu'à une quantité inférieure à la LQ de la méthode. Par contre à 40°C, l'acétaldéhyde augmente rapidement puis se stabilise à 35 $\mu\text{g.L}^{-1}$ au bout de 14 jours.

Il est important de remarquer que les eaux B1 et C sont deux eaux plates, embouteillées en PET mais ayant un comportement totalement différent vis à vis de l'acétaldéhyde. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer ces deux profils distincts. D'une part, la différence du taux de minéralisation qui est deux fois plus faible pour l'eau C (268 mg.L^{-1}) que pour l'eau B1 (648 mg.L^{-1}) pourrait influencer la diffusion de ce composé. Une autre hypothèse possible est la décomposition de l'acétaldéhyde par les bactéries hétérotrophes présentes dans l'eau embouteillée [5].

D'autre part, le processus de fabrication de l'emballage pourrait aussi avoir une influence notable. Comme indiqué dans la section 3.1.1, l'eau C a été embouteillée avec un matériau qui a été soumis à une histoire thermique différente. Le séquençage des étapes de fabrication de la bouteille peut influencer la teneur en acétaldéhyde dans l'eau.

4.1.2. Comparaison de la teneur d'antimoine (Sb) dans trois désignations commerciales distinctes.

Certains auteurs ont montré que les niveaux élevés d'antimoine trouvés dans le polymère de 160 à 230 mg.kg⁻¹ proviennent probablement des résidus de ces catalyseurs [20].

Naturellement, pour l'eau A1 conditionnée en bouteille de verre, la teneur en Sb pour les deux températures pendant 45 jours est en dessous de la LQ de la méthode d'analyse. En ce qui concerne, la même eau A2 conditionnée en PET, la concentration d'antimoine augmente au cours du temps dans l'eau étuvée à 40°C avec un passage d'environ 0,5 µg.L⁻¹ à 3,5 µg.L⁻¹ en 45 jours. Pour l'eau conservée à température ordinaire, la quantité de Sb se maintient constante aux alentours de 0.5µg.L⁻¹ (Fig. 6). Le même comportement avec la même concentration de Sb est observé pour les bouteilles du groupe B (Fig. 7 à Fig. 9) à température ordinaire, indépendamment du type d'eau. Au contraire, quand les bouteilles sont étuvées à 40°C, la teneur de Sb augmente jusqu'à 1.5 µg.L⁻¹ pour l'eau plate B1 et d'environ 2 µg.L⁻¹ pour les eaux carbonatées B2 et B3 sur une période de 40 jours et la concentration semble ensuite se maintenir constante.

De façon générale, la diffusion de l'antimoine dans l'eau est accélérée par la carbonatation de l'eau ainsi que par la température.

De la même façon que pour les précédents types d'eaux, l'antimoine est présent dans l'eau C à température ambiante (Fig. 10), mais il se maintient constant au cours du temps avec une teneur de 0,3 µg.L⁻¹. Lorsque la bouteille est soumise à une température de

40°C, la concentration d'antimoine dans l'eau augmente de façon rapide et au bout d'un mois semble atteindre un plateau vers $1,2 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui représente un accroissement d'un facteur trois de la concentration du départ.

4.2. L'analyse des polymères

4.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

La spectroscopie IRTF a été réalisée pour caractériser la structure chimique des macromolécules des bouteilles commerciales. La présence de traces d'additifs relatifs ou des composés liés au procédé de fabrication des bouteilles n'a pas été mise en évidence (Fig. 11). On constate l'apparition des deux bandes caractéristiques du PET à 1340 cm^{-1} et à 1370 cm^{-1} correspondantes à la conformation *trans* et *gauche* des unités d'éthylène qui forment les chaînes du polymère, respectivement [21]. La conformation *trans* est favorisée par la cristallisation induite par l'étirage de la phase amorphe tandis que la conformation *gauche* est caractéristique de l'état amorphe [22].

4.2.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage.

Les mesures calorimétriques effectuées sur une bouteille commerciale sont représentées dans la figure 12 et figure 13. Il apparaît que le goulot de la bouteille est majoritairement amorphe avec un taux de cristallinité (χ) qui ne dépasse pas 14% (en fait cette valeur mesurée par analyse calorimétrique est surestimée à cause de phénomènes de fusion recristallisation) avec une T_g de 72°C valeur typique pour le PET amorphe ou très peu cristallisé [23]. En revanche, la mesure pour la partie étirée de la bouteille confirme la cristallisation par étirage du PET durant le processus de soufflage de la préforme avec l'absence de l'exotherme de fusion. On remarque que sur le premier chauffage du polymère cristallisé apparaissent des irrégularités dans la ligne de base non observées

dans le second cycle de chauffage de température. Ces irrégularités sont attribuées à un réarrangement des chaînes du polymère pendant le premier chauffage dans la capsule d'expérimentation. On constate que cette technique n'est pas assez sensible pour déterminer avec certitude la T_g du PET semi cristallin qui peut augmenter de plus de 10°C par rapport à la valeur de son état amorphe [24].

4.2.3. *Spectrométrie Mécanique à Basse Fréquence.*

La spectrométrie à relaxation mécanique a été utilisée pour observer la transition vitreuse de la partie anisotrope de la bouteille grâce à sa sensibilité aux mouvements moléculaires dans un polymère. Le module dynamique a été mesuré à 3 fréquences (0,09, 0,3 et 1 Hz) au cours de chauffages successifs (1K/min), à températures croissantes (106, 110 et 115°C, respectivement). Les résultats représentés sur les figures 14 à 16 indiquent que le matériau évolue dès 40°C au premier chauffage; ce qui se manifeste par une augmentation du coefficient $\tan\phi$ accompagnée d'une chute de module élastique de l'ordre de 10%. Cet effet de relaxation structurale du polymère, qui n'apparaît pas dès le deuxième cycle de chauffage de l'échantillon de PET, signifie que la phase amorphe n'était pas dans un état stable après mise en forme de la bouteille. Ce point est particulièrement intéressant car l'état structural de la phase amorphe est susceptible d'influencer la cinétique de migration des molécules. Un autre phénomène est à noter associé à la transition vitreuse de la phase non cristallisée. La chute drastique de module élastique, associée à une augmentation notable du coefficient $\tan\phi$ dès 70°C montre une accélération de la dynamique des mouvements des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe. Cet effet, associé à la transition vitreuse, parfaitement mis en évidence ici, n'est pas clairement observé par analyse calorimétrique, comme signalé dans la section 4.2.2.

4.2.4. Diffraction des Rayons X (SAXS et WAXS).

Dans la figure 17 est représenté le dispositif expérimental utilisé sur la ligne D2AM (ESRF) pour obtenir les diffractogrammes de la figure 18. Les différents clichés (Fig. 18) ont été obtenus grâce à un porte-échantillons équipé d'un dispositif de translation (passeur automatique). La distance échantillon/capteur a été ajustée pour la diffraction aux grands angles (clichés W_i) et petits angles (clichés S_i) obtenus à l'aide d'un détecteur bidimensionnel. L'échantillon a consisté en un prélèvement longitudinal de la bouteille en PET comme le montre la figure 18.

Pour la diffraction aux petits angles (SAXS), le diagramme S1 (Fig. 19) dans la direction horizontale (X) et verticale de la bouteille (Y) montrent bien que le goulot de la bouteille est isotrope et amorphe. La première mesure réalisée sur la partie étirée S4 (Fig. 19) indique une augmentation de la longue période (D) dans la direction Y. Cette évolution correspond à l'augmentation de l'anisotropie due à la cristallisation de la bouteille par étirage. Cet effet est observé sur les taches de corrélation représentées sur la figure 18 (S4). En effet, le passage de S3 à S4 correspond à un élargissement des taches de corrélation dans la direction verticale.

Les résultats obtenus pour la diffraction aux grands angles (WAXS) sont représentés dans la figure 20. Comme pour les résultats aux petits angles, les diffractogrammes W1 dans la direction horizontale (X) et verticale (Y) de la bouteille confirment que le goulot de la bouteille est amorphe et isotrope avec l'apparition d'un pic amorphe pour les deux cas. A partir de W2 jusqu'à W6, l'apparition et l'augmentation des raies cristallines indiquent la cristallisation du PET par étirage. On peut noter d'abord une forte anisotropie (W2 et W3) et que cette anisotropie a tendance à disparaître dans la partie centrale de la bouteille (W6).

5. Conclusions

L'étude de migration de l'acétaldéhyde et l'antimoine à température ordinaire et à 40°C pendant 45 jours a permis de confirmer que la température favorise la diffusion de ces deux composés de l'emballage vers l'eau. Les profils de diffusion des deux substances montrent que carbonatation de l'eau est un accélérateur de la migration, comme attendu. En ce qui concerne la migration de l'acétaldéhyde, plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer le comportement différent des deux eaux plates étudiées et des essais complémentaires sont en cours.

La caractérisation physique de l'emballage a permis de déterminer que la température de transition vitreuse de la partie amorphe de la bouteille (goulot) est de 72°C et que pour la partie cristallisée par étirage cette valeur augmente d'environ 10°C. L'étude des mouvements macromoléculaires de la partie partiellement cristallisée de l'emballage a montré que la phase amorphe n'était pas stable après mise en forme de la bouteille. Cet effet pourrait agir sur les phénomènes de diffusion des constituants de l'emballage vers l'eau.

Les premiers résultats de la diffraction de rayons X ont apporté un éclaircissement sur la disposition des chaînes du polymère dans la bouteille en PET dans les parties étirée et non étirée à différentes échelles.

6. Perspectives

En ce qui concerne la migration des molécules de l'emballage l'eau, la nature des bouchons est un facteur à ne pas négliger. En effet, même si les bouchons ne sont pas en contact direct et permanent avec l'eau, on suspecte que divers composés sont susceptibles de provenir de ces bouchons et non pas du PET de la bouteille. L'identification de la composition des bouchons est possible par mesure calorimétrique en étudiant la

différence entre les températures de fusion du polyéthylène à haute densité (HDPE) et le polypropylène (i-PP) de 120°C-130°C et 150°C-175°C, respectivement [25].

Afin de pouvoir identifier et suivre d'autres molécules dans l'eau embouteillée, des essais de vieillissement accéléré sur un panel de bouteilles commercialisées sont en cours de réalisation. Dans ce but, les bouteilles sont exposées à des conditions extrêmes de température et lumière afin de d'accentuer la diffusion des substances. Les conditions d'exposition choisies sont 65°C pendant 15 jours, ce qui est équivalent à une exposition entre $300 < t < 700$ jours [26] à température ordinaire. De plus, une dose de rayonnement UV pendant 9 heures ($1,7 \text{ W.cm}^{-2}$) sera utilisée pour simuler l'influence du rayonnement solaire.

7. Remerciements

Les auteurs remercient Charlène Sencier pour le travail expérimental réalisé concernant les cinétiques de migration de l'acétaldéhyde et antimoine dans l'eau.

8. Références bibliographiques

- [1] Packaging Materials. Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications. Report Series. International Life Science Institute (ILSI), 2001.
- [2] A. Feigenbaum, E. Barthélémy, Evaluation sanitaire des matériaux en poly(éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson, Rapport AFSSA, 2006.
- [3] S. Fakirov, Handbook of thermoplastic polyesters. Vol.1, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [4] P. Y. Pennarun, Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles, Thèse, Reims, France, 2001.

- [5] M. Mutsuga, Y. Kawamura, Y. Sugita-Konishi, Y. Hara-Kudo, K. Takatori, K. Tanamoto, Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles, *Food. Addit. Contam.* **23** (2006) 212-218.
- [6] J. Ewender, R. Franz, A. Mauer, F. Welle, Determination of the migration of acetaldehyde from PET bottles into non-carbonated and carbonated mineral water, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **99** (2003) 215-221.
- [7] J. Nawrochi, A. Dabrowska, A. Borcz, Investigation of carbonyl compounds in bottled waters in Poland, *Water Res.* **36** (2002) 4893-4901.
- [8] P. Westerhoff, P. Prapaipong, E. Shock, A. Hillaireau, Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, *Water Res.* **42** (2008) 551-556.
- [9] W. Shotyk, M. Krachler, Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate increases upon storage, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 1560-1563.
- [10] S. Keresztes, E. Tatar, V. G. Mihucz, I. Virag, C. Majdik, G. Zaray, Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water, *Sci. Total Environ.* **407** (2009) 4731-4735.
- [11] P. Montuori, E. Jover, M. Morgantini, J.M. Bayona, M. Triassi, Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles, *Food. Addit. Contam.*, **25** (2008) 511-518.
- [12] A. Higuchi, B. O. Yoon, T. Kaneko, M. Hara, M. Maekawa, T. Nohmi, Separation of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation: dioctylphthalate and butylated hydroxytoluene in mineral water, *J. Appl. Polym.*

- Sci.*, **94** (2004) 1737-1742.
- [13] T. Toyo'oka, Y. Oshige, Determination of alkylphenols in mineral water contained in PET bottles by liquid chromatography with coulometric detection, *Anal. Sci.*, **16** (2000) 1071-1076.
- [14] USEPA Method 556.1, Determination of carbonyl compounds in drinking water by fast gas chromatography, revision 1.0, U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1999.
- [15] N. Sugaya, T. Nakagawa, K. Sakurai, M. Morita, S. Onodera, Analysis of aldehydes in water by head space-GC/MS, *J. Health Sci.*, **47** (2001) 21-27.
- [16] ISO 17294-2, Qualité de l'eau, Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS), Partie 2 : Dosage de 62 éléments, Organisation internationale de normalisation (ISO), 2004.
- [17] L. Lianbin, H. Rui, L. Ai, N. Fude, H. Shiming, W. Chunmei, Z. Yuemao, W. Dong, High pressure crystallized poly(ethylene terephthalate): high crystallinity and large extended-chain crystals, *Polymer*, **41** (2000) 6943-6947.
- [18] S. Etienne, N. Hazeq, E. Duval, A. Mermet, A. Wypich, L. David, Physical ageing and molecular mobility of amorphous polymers, *J. Non-Cryst. Solids*, **353** (2007) 3871-3878.
- [19] G. Popoff, J. P. Pujolle, Méthode de référence pour le control du polyéthylène terephthalate utilisé dans le conditionnement des eaux de boisson, *Journal Français d'Hydrologie* **19** (1988) 73-81.
- [20] P. J. Fordham, J. W. Gramshaw, H. L. Crews, L. Castle, Element residues in food contact and their migration into food simulants, measured by inductively-coupled plasma-mass spectrometry, *Food Addit. Contam.*, **12** (1995) 651-669.
- [21] C. Duchesne, X. Kong, J. Brisson, M. Pézolet, R. E. Prud'homme, Molecular

- orientation and relaxation of poly(ethylene terephthalate) by polarization modulation infrared spectroscopy, *Macromolecules*, **35** (2002) 8769-8773.
- [22] J. R. Atkinson, F. Biddlestone, J. N. Hay, An investigation of glass formation and physical ageing in poly(ethylene terephthalate) by FT-IR spectroscopy, *Polymer*, **41** (2000) 6965-6968.
- [23] S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymère, Dunod, Paris, 2002.
- [24] S. Etienne, J. Perez, R. Vassoille, P. Bourgin, Interaction faisceau de forte puissance-matériau polymère, *J. Phys. III France*, **1** (1991) 1587-1608.
- [25] B. Wunderlich, Macromolecular physics vol. 3, Academic Press, New York, 1980.
- [26] A. Feigenbaum, P. Dole, S. Aucejo, D. Dainello, C. De La Cruz, T. Hankemeier, Y. N'Gono, C. D. Papaspyrides, P. Paseiro, S. Pastorelli, S. Pavlidou, P. Y. Pennarum, P. Saillard, L. Vidal, O. Vitrac, Y. Voulzatis, Functional barriers: properties and evolution, **22** (2005) 956-967.

Légendes de figures

Figure 1. Cinétique de migration de l'acétaldéhyde à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours dans l'eau minérale gazeuse A2 embouteillée dans une bouteille tricouche (PET-PA-PET).

Figure 2. Cinétique de migration de l'acétaldéhyde dans l'eau de source plate B1 à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 3. Cinétique de migration de l'acétaldéhyde dans l'eau de source légèrement gazeuse B2 à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 4. Cinétique de migration de l'acétaldéhyde dans l'eau de source fortement gazeuse B3 à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 5. Cinétique de migration de l'acétaldéhyde dans l'eau de source plate C à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 6. Cinétique de migration de l'antimoine dans l'eau minérale gazeuse A2 à température ordinaire et à 40°C pendant 45 jours.

Figure 7. Cinétique de migration de l'antimoine dans l'eau de source plate B1 à température ordinaire et à 40°C pendant 45 jours.

Figure 8. Cinétique de migration de l'antimoine dans l'eau de source légèrement gazeuse B2 à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 9. Cinétique de migration de l'antimoine dans l'eau de source fortement gazeuse B3 à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 10. Cinétique de migration de l'antimoine dans l'eau de source plate C à température ambiante et à 40°C durant 45 jours.

Figure 11. Spectre d'absorption Infrarouge de la partie étirée d'une bouteille en PET. L'insert montre les bandes caractéristiques du PET à 1340 cm⁻¹ et à 1370 cm⁻¹ correspondantes à la conformation *trans* et *gauche* des unités d'éthylène, respectivement.

Figure 12. Thermogramme du goulot d'une bouteille en PET lors de deux chauffages successifs.

Figure 13. Thermogramme de la partie étirée d'une bouteille en PET lors de deux chauffages successifs.

Figure 14. Variation du coefficient de $\tan\phi$ et du module dynamique $|G^*|$ au cours des trois chauffages successifs mesurées à 0,09 Hz.

Figure 15. Variation du coefficient de $\tan\phi$ et du module dynamique $|G^*|$ au cours des trois chauffages successifs mesurées à 0,3 Hz.

Figure 16. Variation du coefficient de $\tan\phi$ et du module dynamique $|G^*|$ au cours des trois chauffages successifs mesurées à 1 Hz.

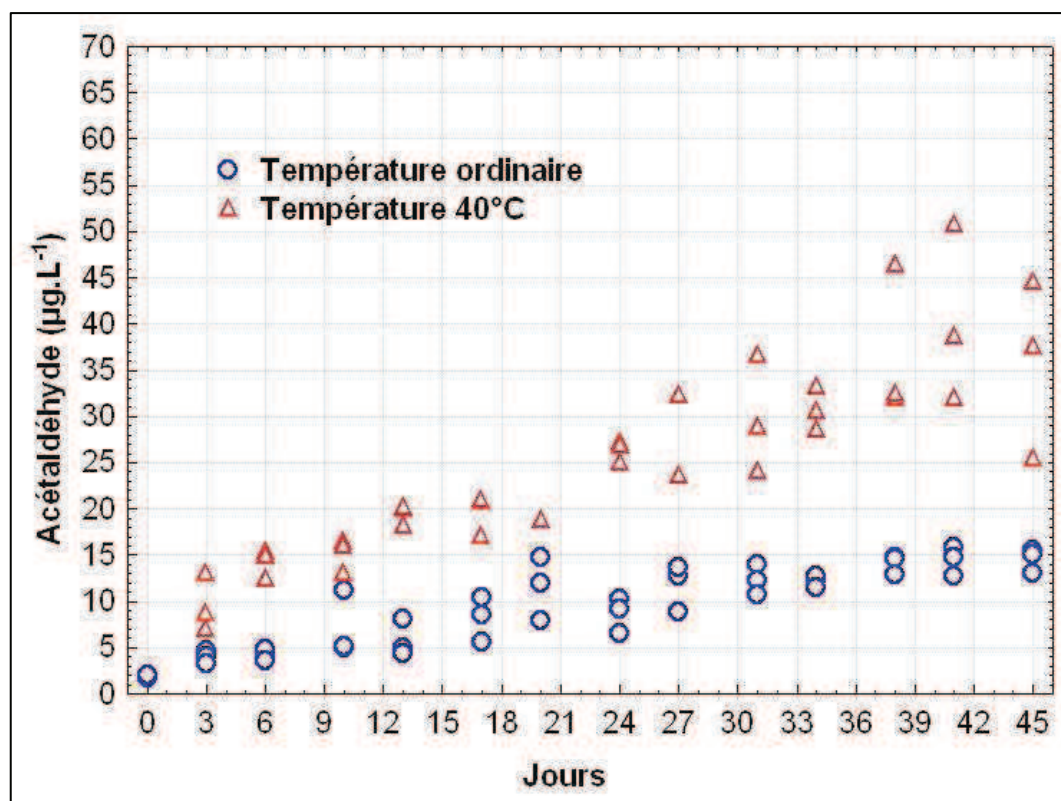
Figure 17. Dispositif expérimental utilisé sur la ligne D2AM (ESRF) pour obtenir les diffractogrammes de la figure 18.

Figure 18. Diffractogrammes RX petits angles (S1 à S6) et grands angles (W1 à W6) obtenus à l'aide d'un détecteur bidimensionnel. (d représente la distance sur l'échantillon à partir de l'origine référée sur la règle graduée).

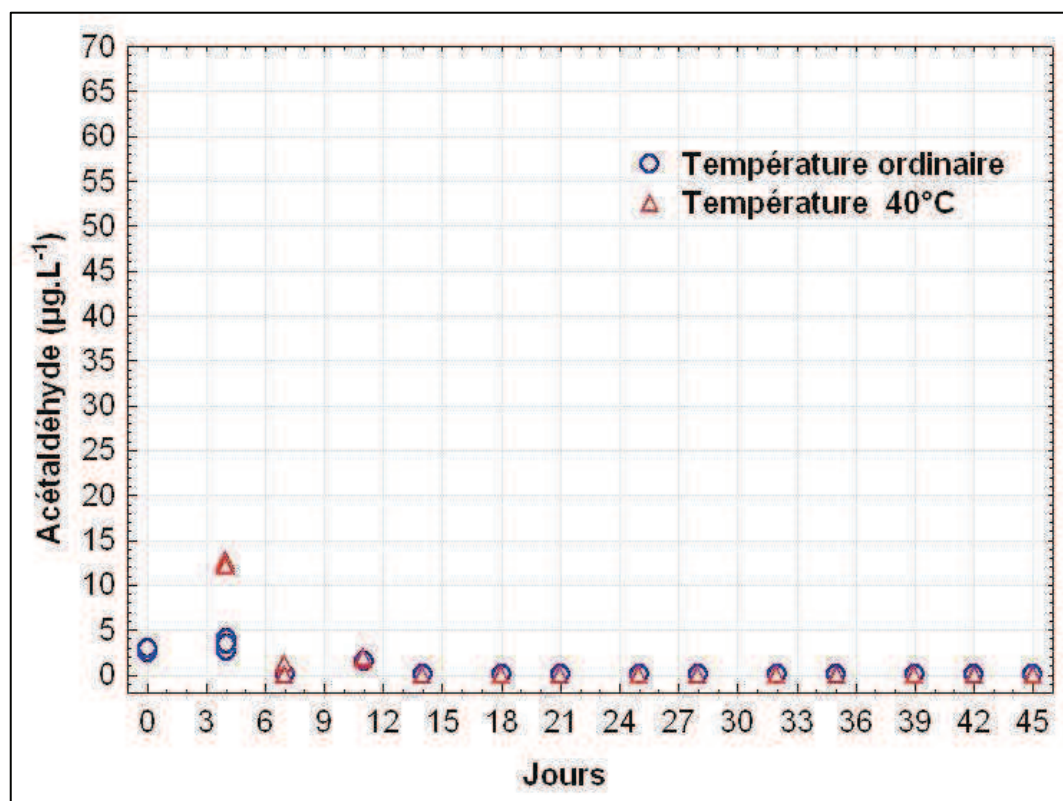
Figure 19. Diffraction de rayons X petits angles (SAXS) pour un prélèvement longitudinal d'une bouteille en PET : S1 à S6 correspondant aux indications portées sur la figure 18. D est la distance de corrélation déduite de la position du maximum d'intensité diffractée $I(q)$. Le changement d'échelle pour l'axe Y correspond à la diminution de l'intensité due à la diminution de l'épaisseur de la bouteille.

Figure 20. Diffraction de rayons X grands angles (WAXS) pour un prélèvement longitudinal d'une bouteille en PET : W1 à W6 correspondant aux indications portées sur la figure 18. Le changement d'échelle pour l'axe Y correspond à la diminution de l'intensité due à la diminution de l'épaisseur de la bouteille.

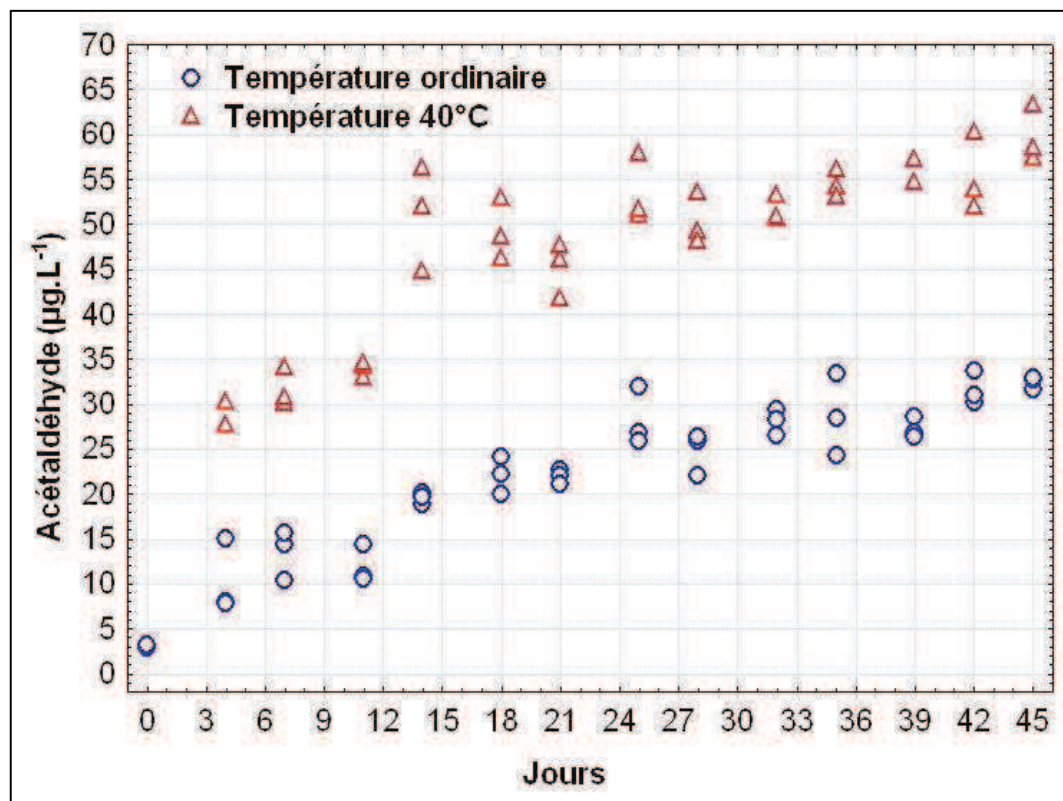
(Fig. 1)



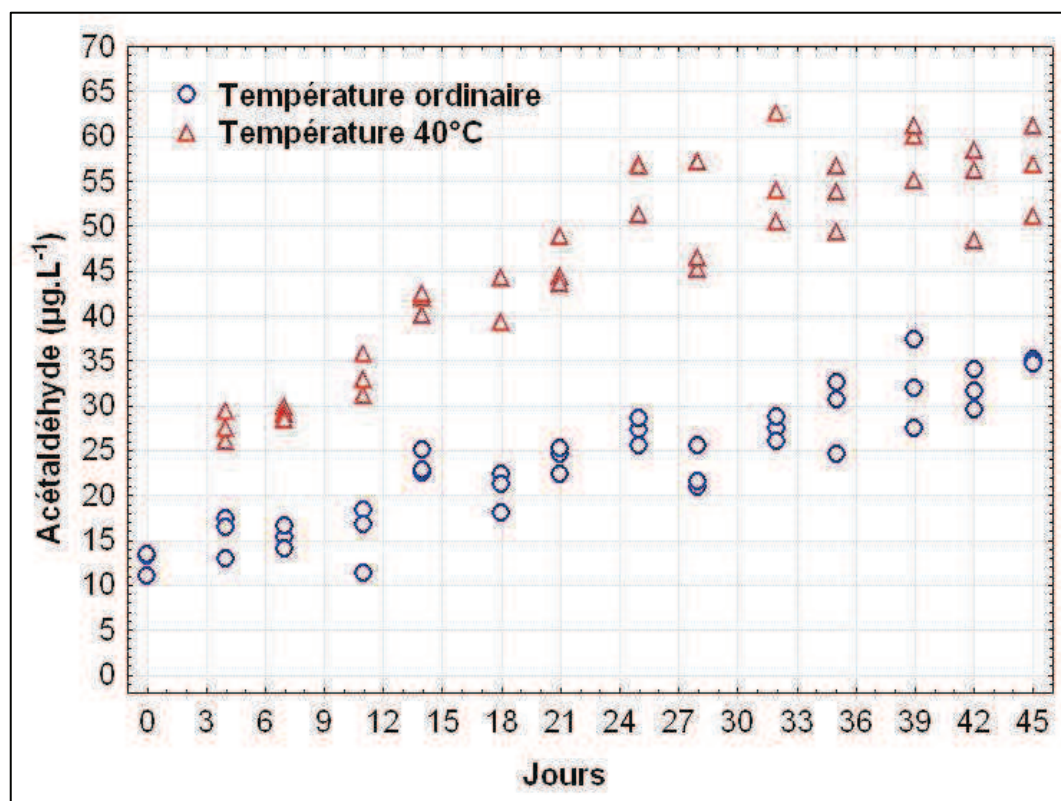
(Fig. 2)



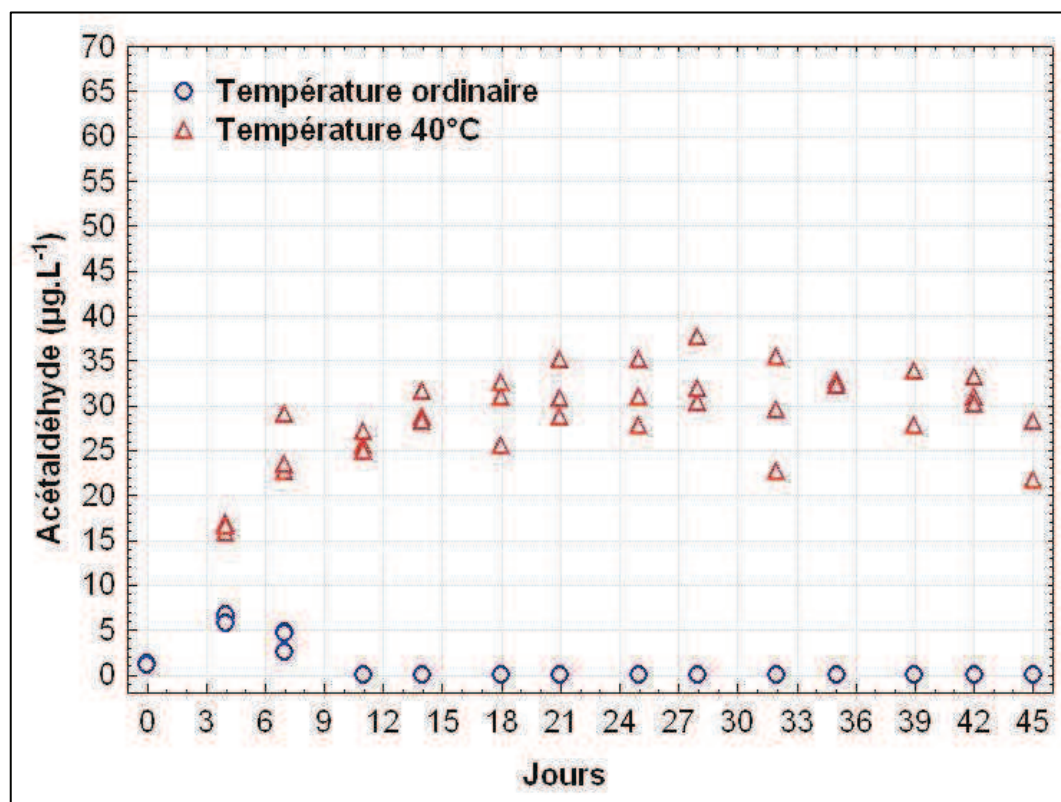
(Fig. 3)



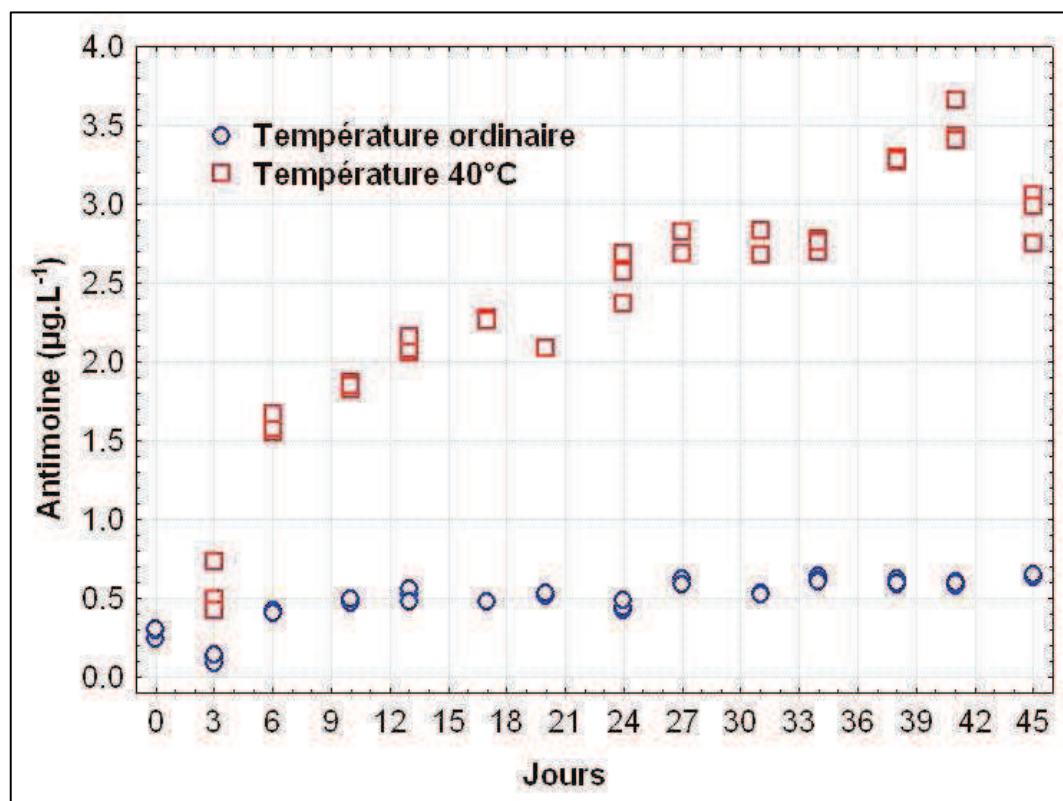
(Fig. 4)



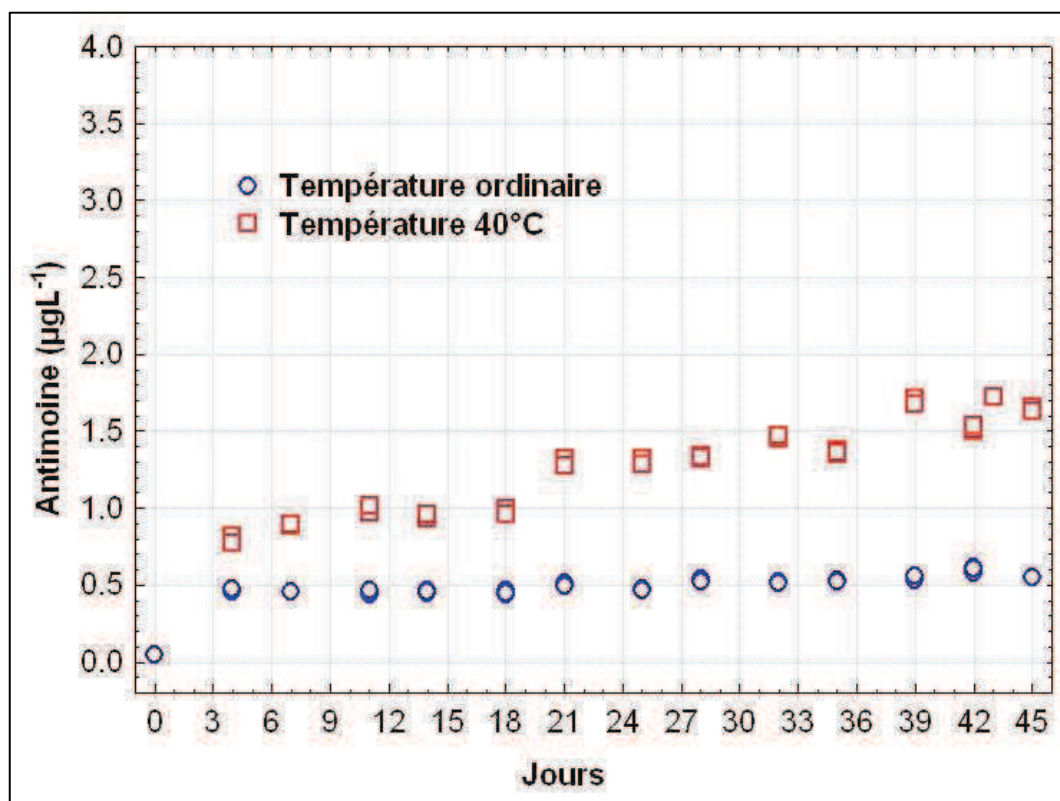
(Fig. 5)



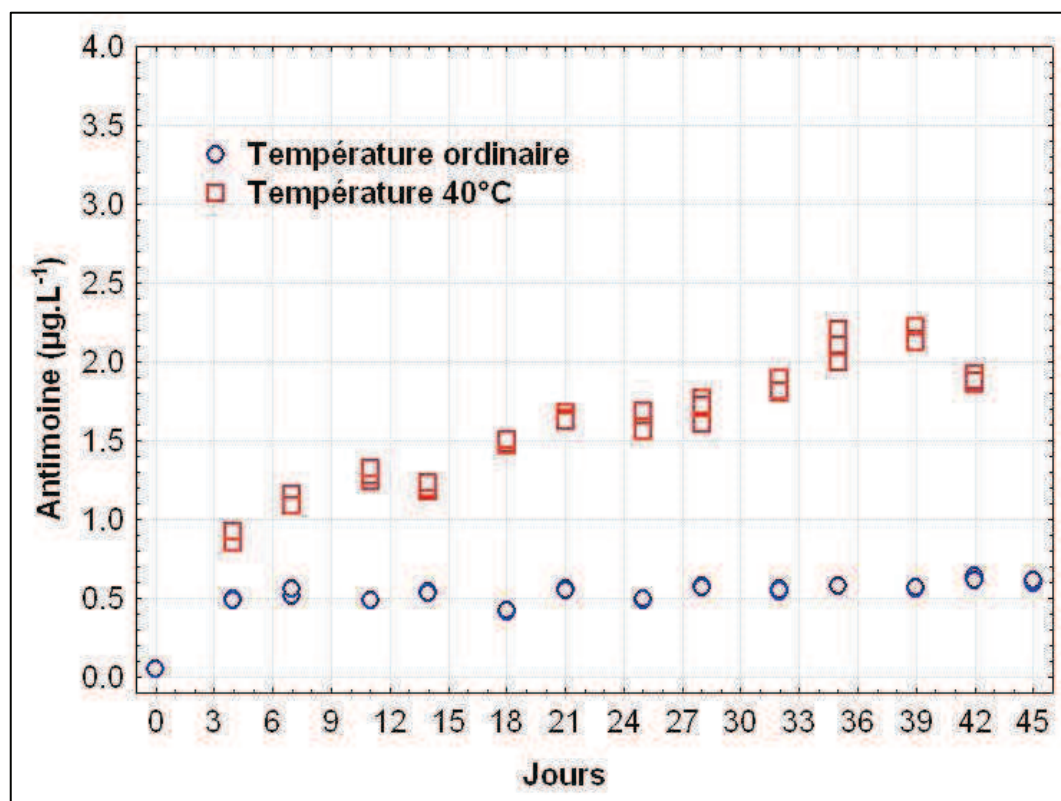
(Fig. 6)



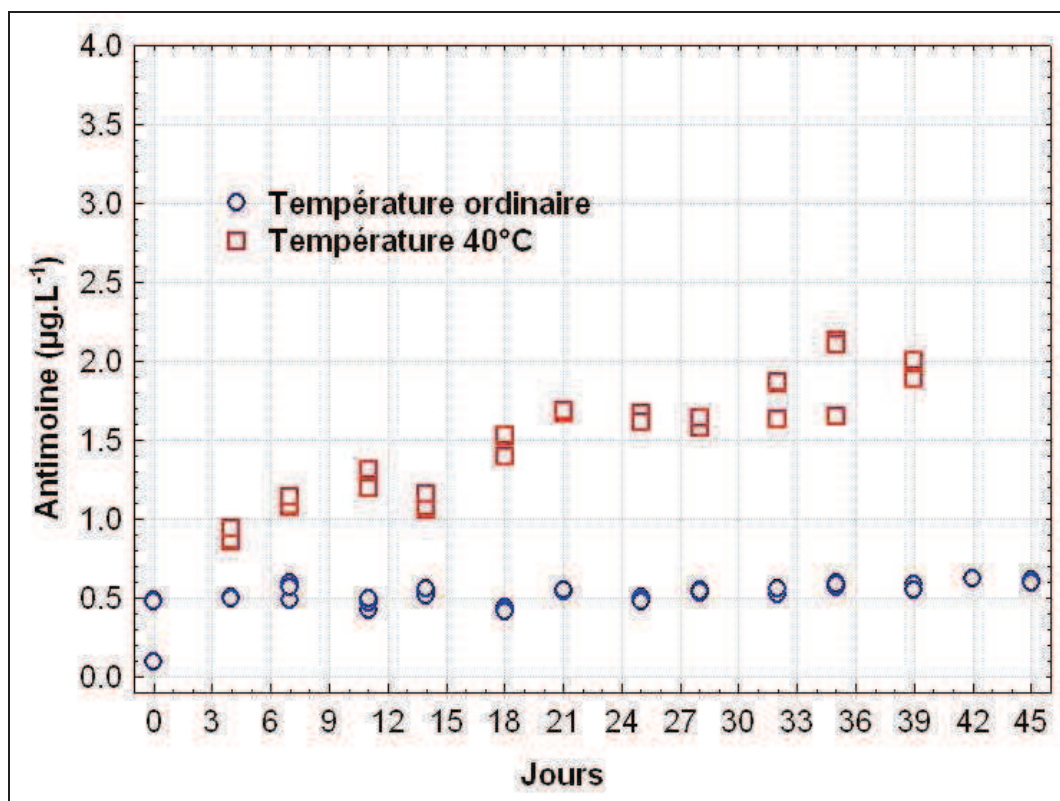
(Fig.7)



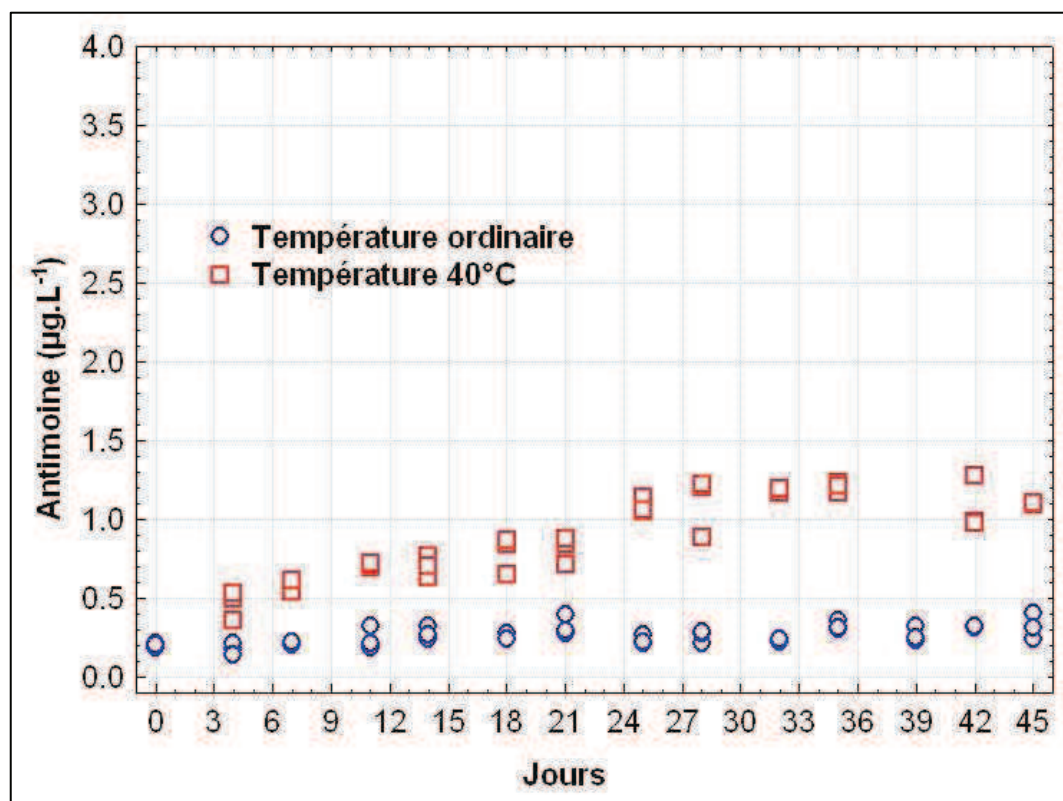
(Fig.8)



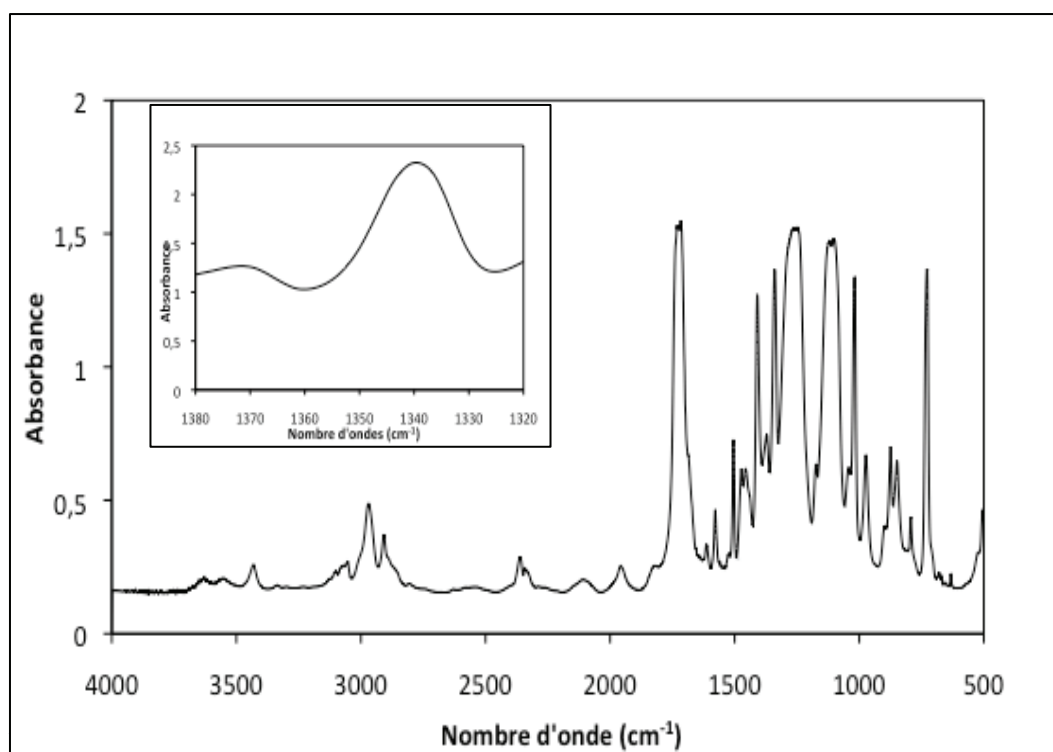
(Fig. 9)



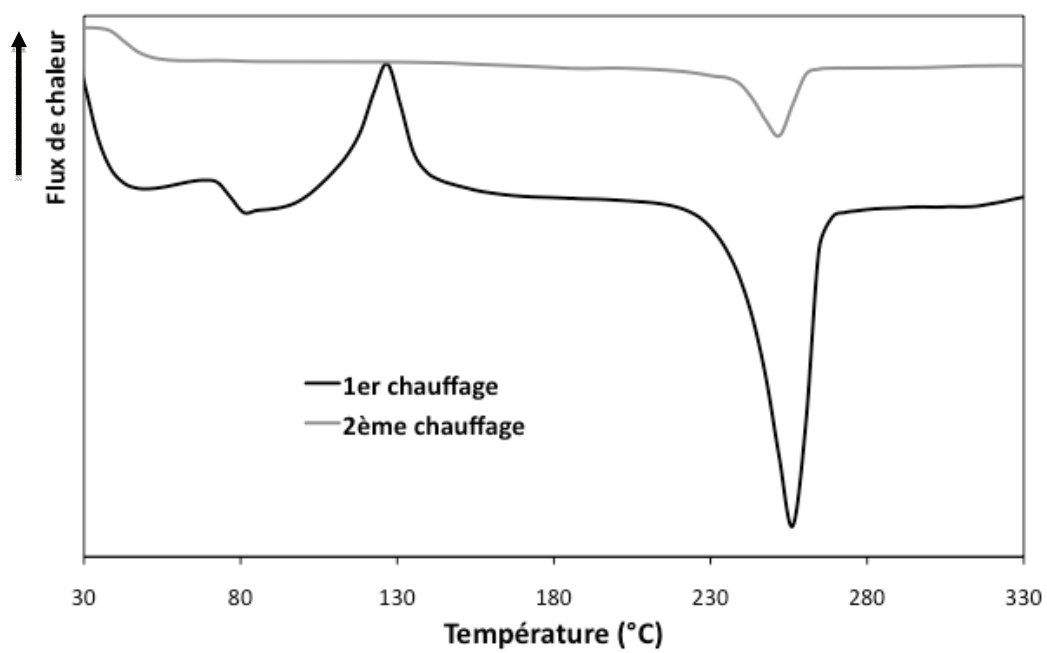
(Fig. 10)



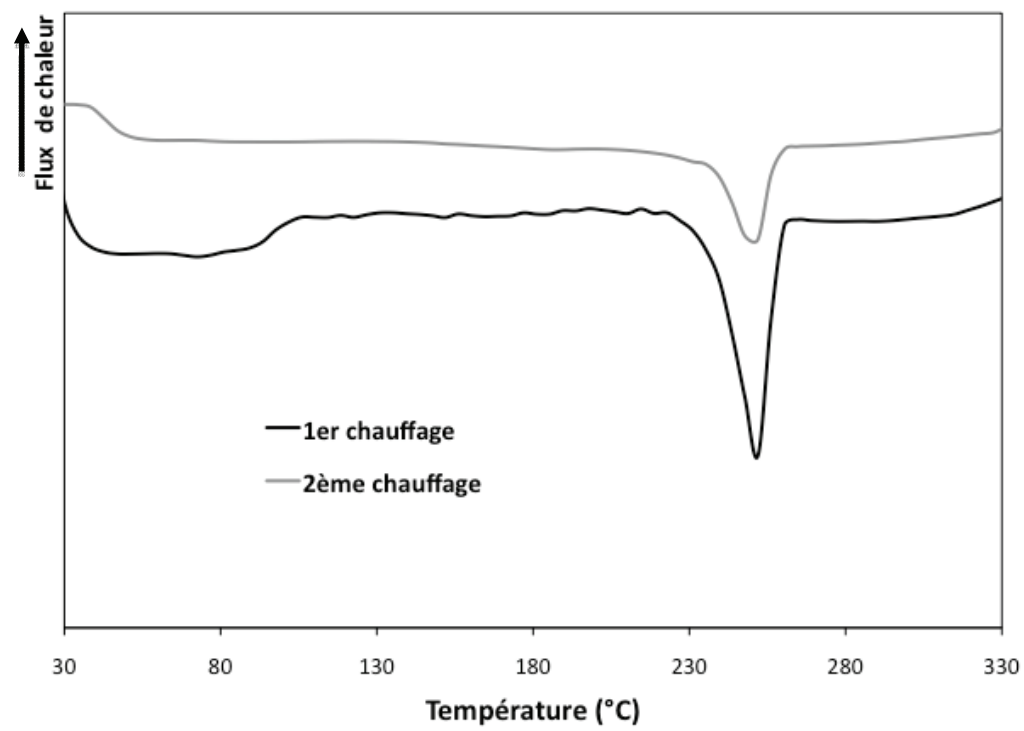
(Fig. 11)



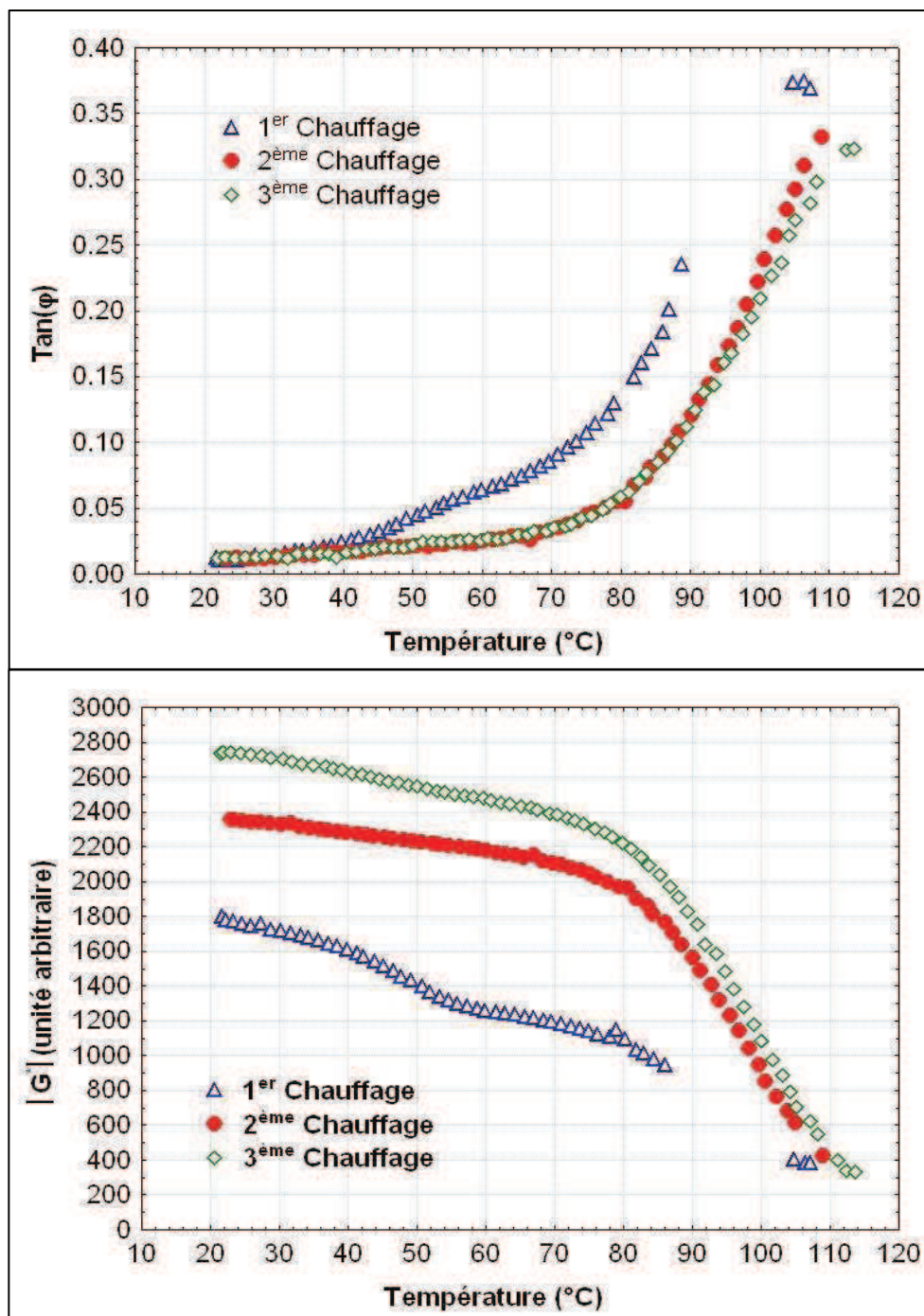
(Fig. 12)



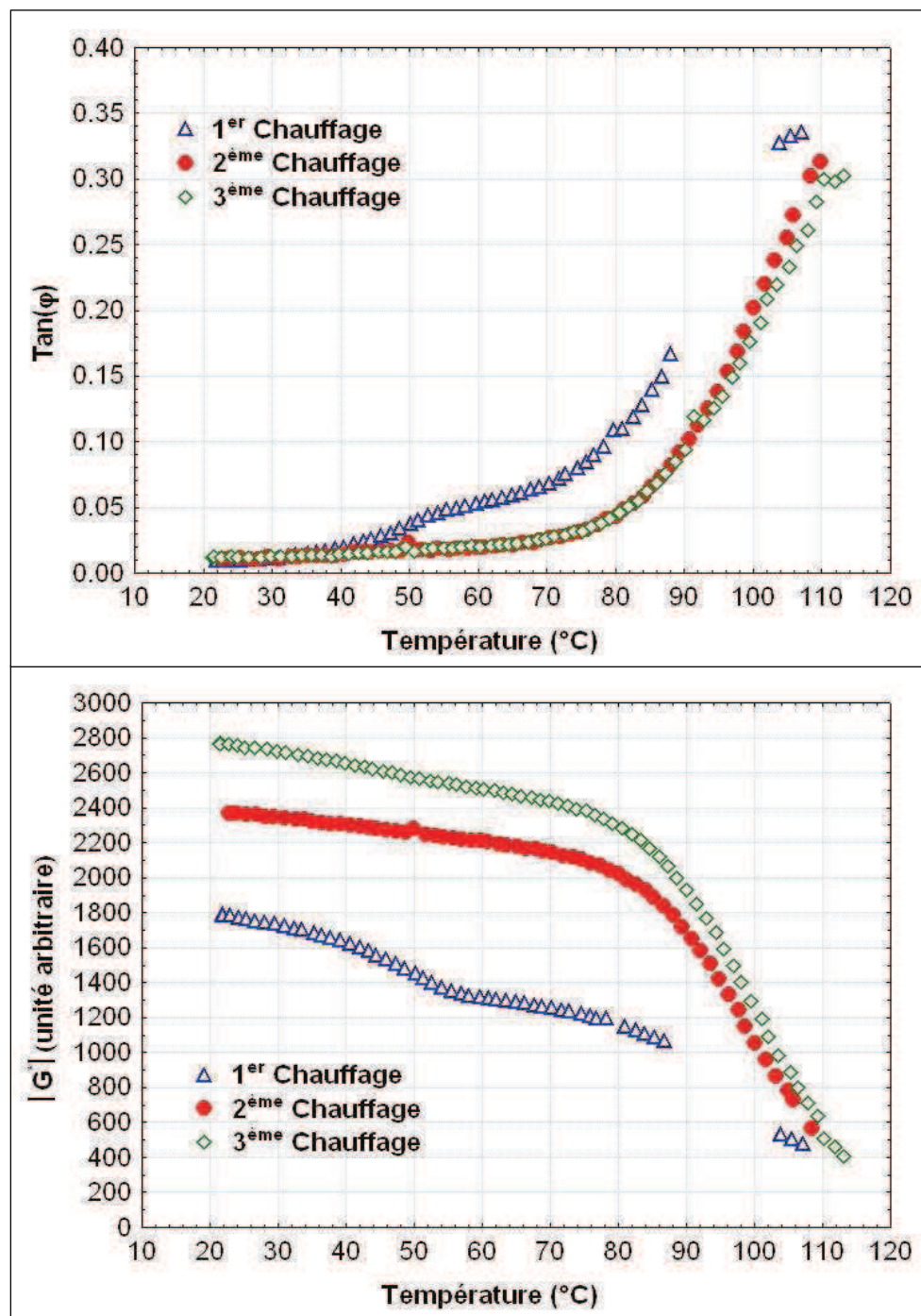
(Fig.13)



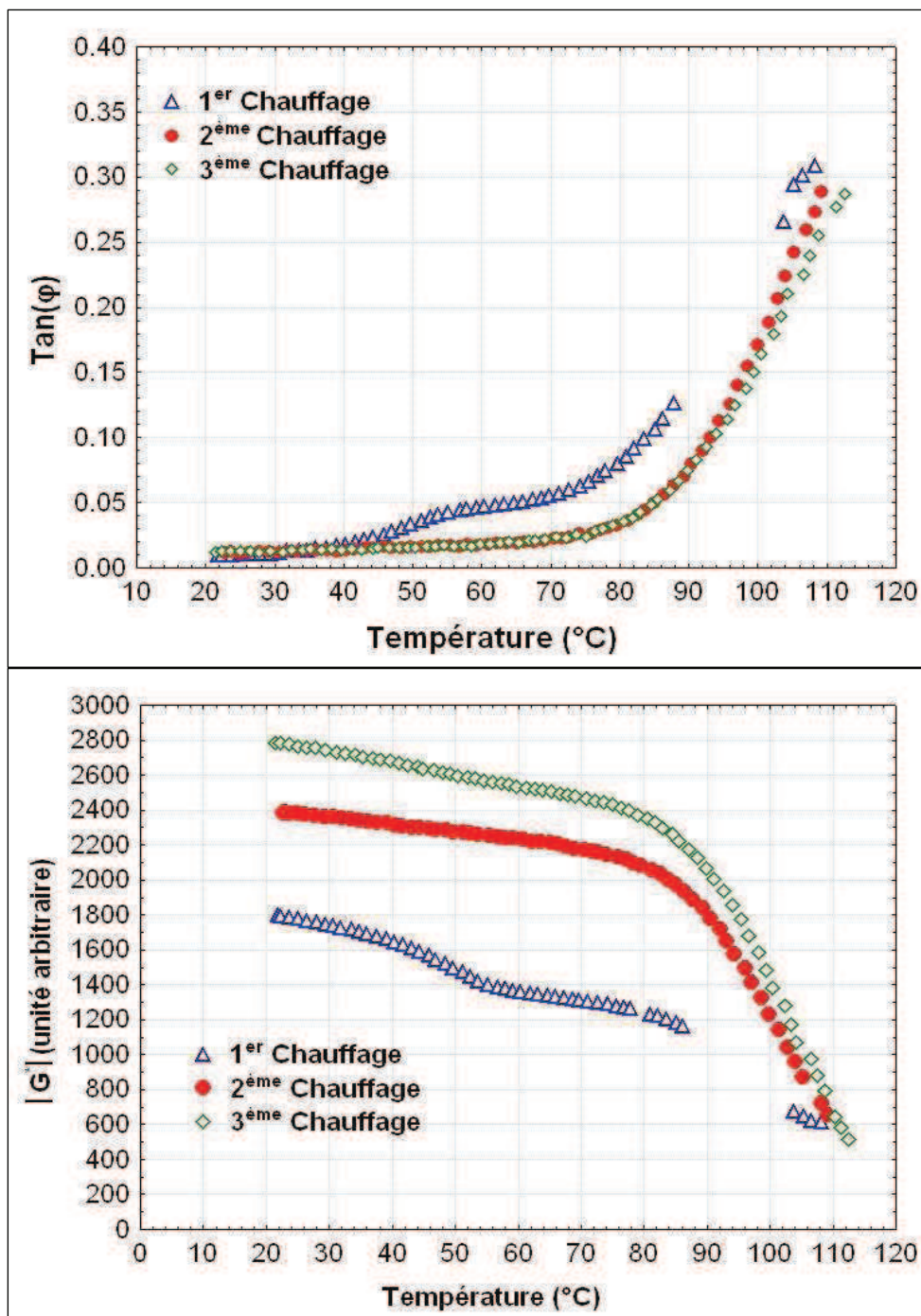
(Fig. 14)



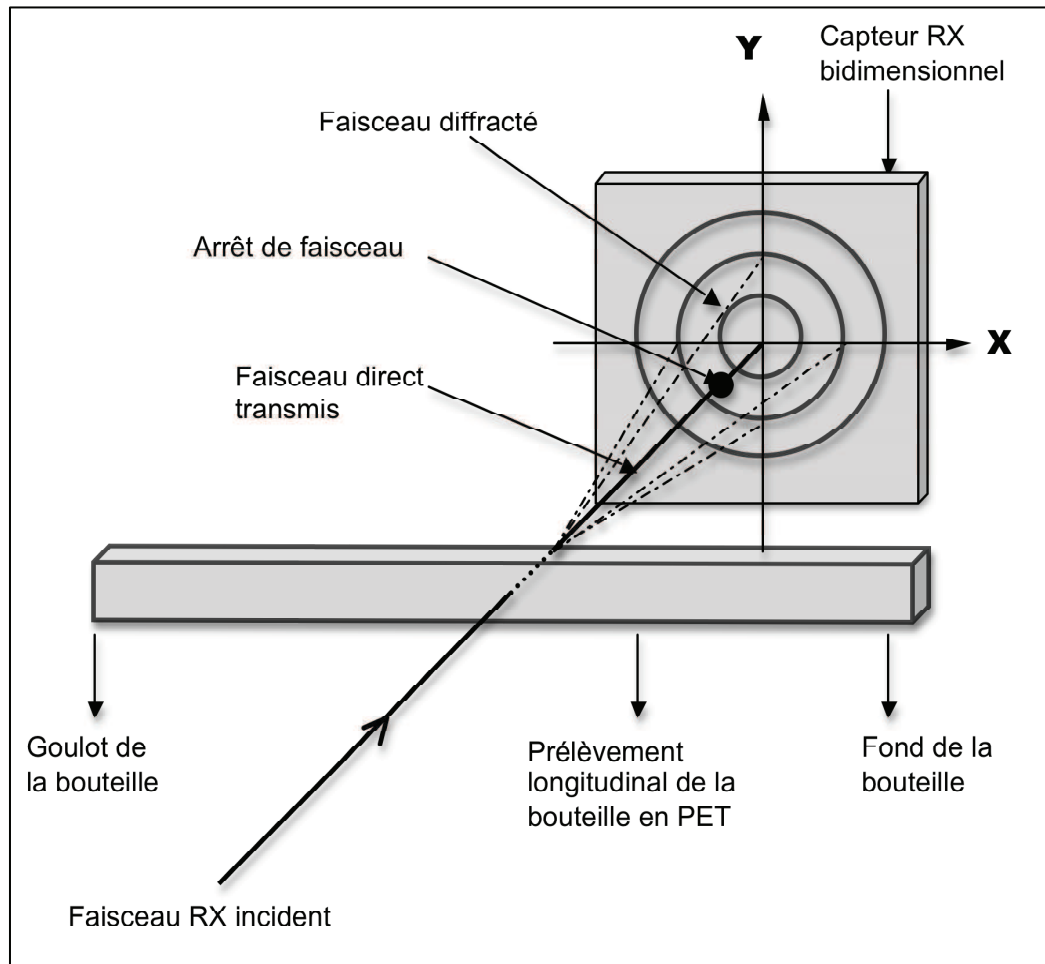
(Fig. 15)



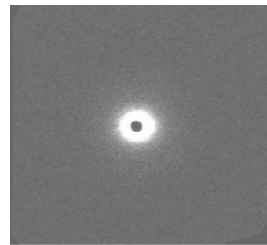
(Fig. 16)



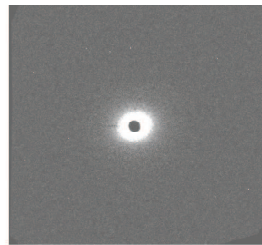
(Fig. 17)



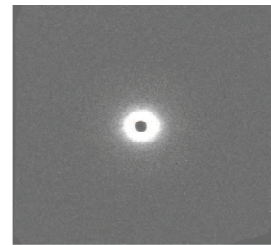
(Fig 18)



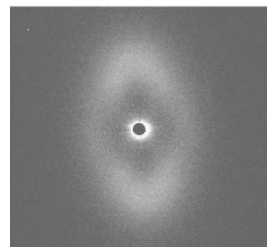
(S1) $d = 2$ mm



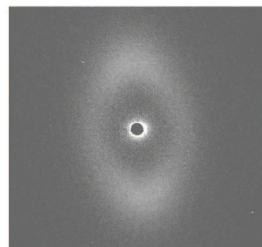
(S2) $d = 12$ mm



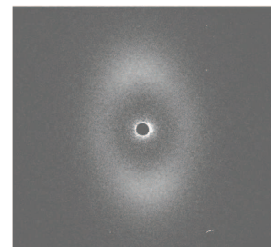
(S3) $d = 14$ mm



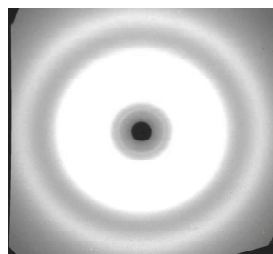
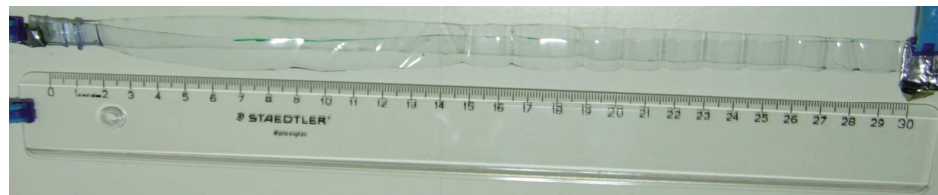
(S4) $d = 16$ mm



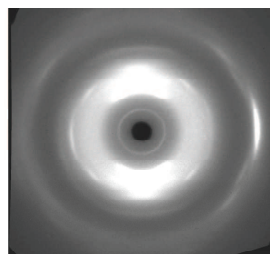
(S5) $d = 20$ mm



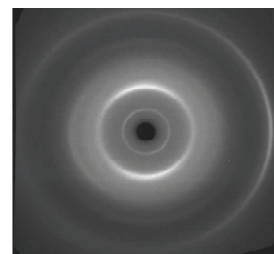
(S6) $d = 28$ mm



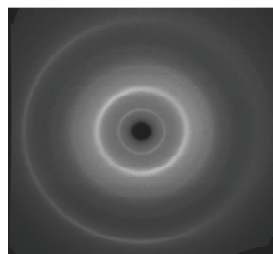
(W1) $d = 10$ mm



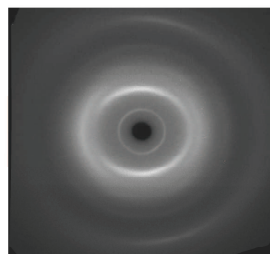
(W2) $d = 20$ mm



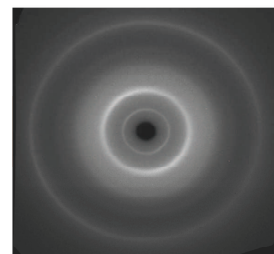
(W3) $d = 50$ mm



(W4) $d = 130$ mm

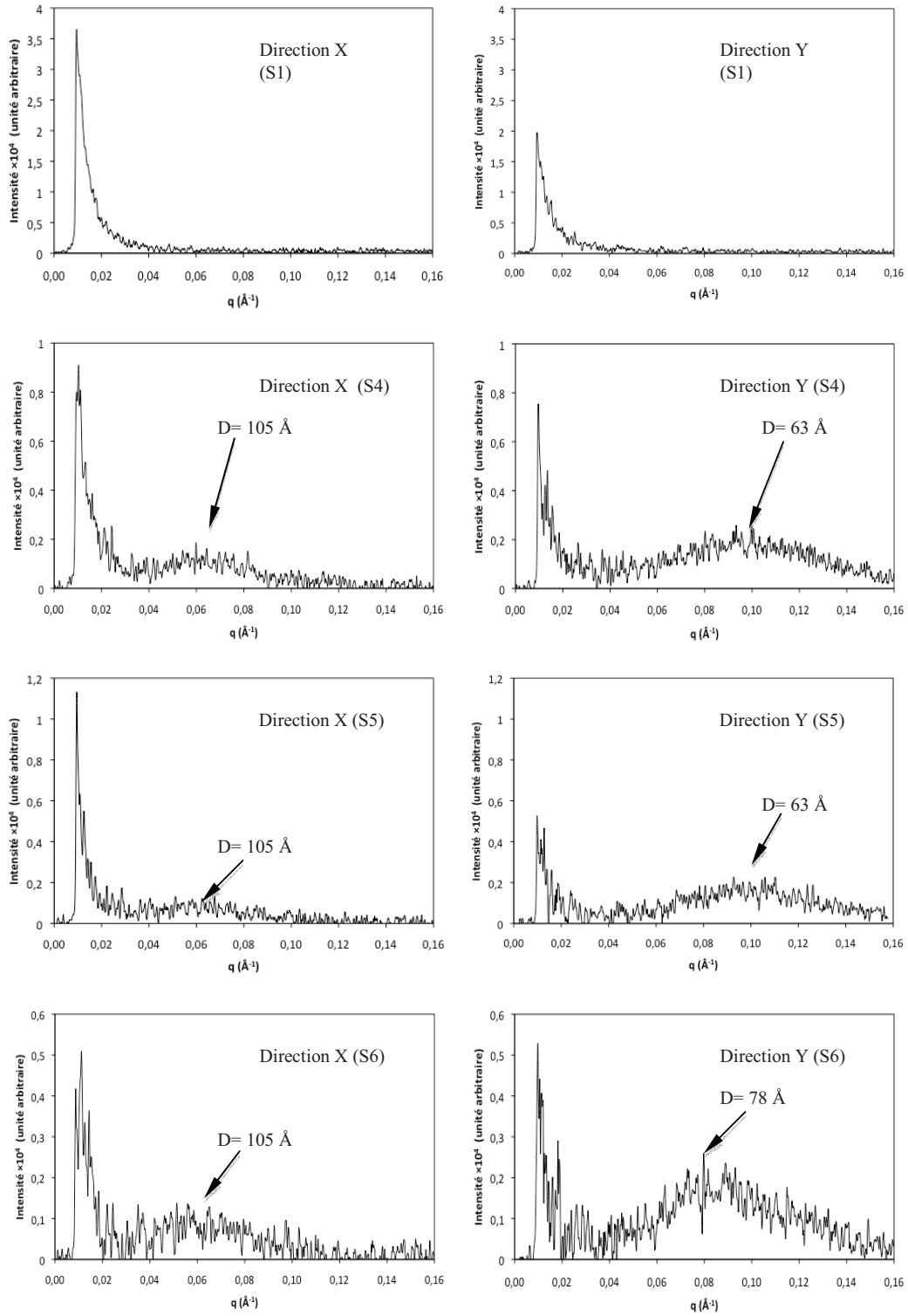


(W5) $d = 180$ mm

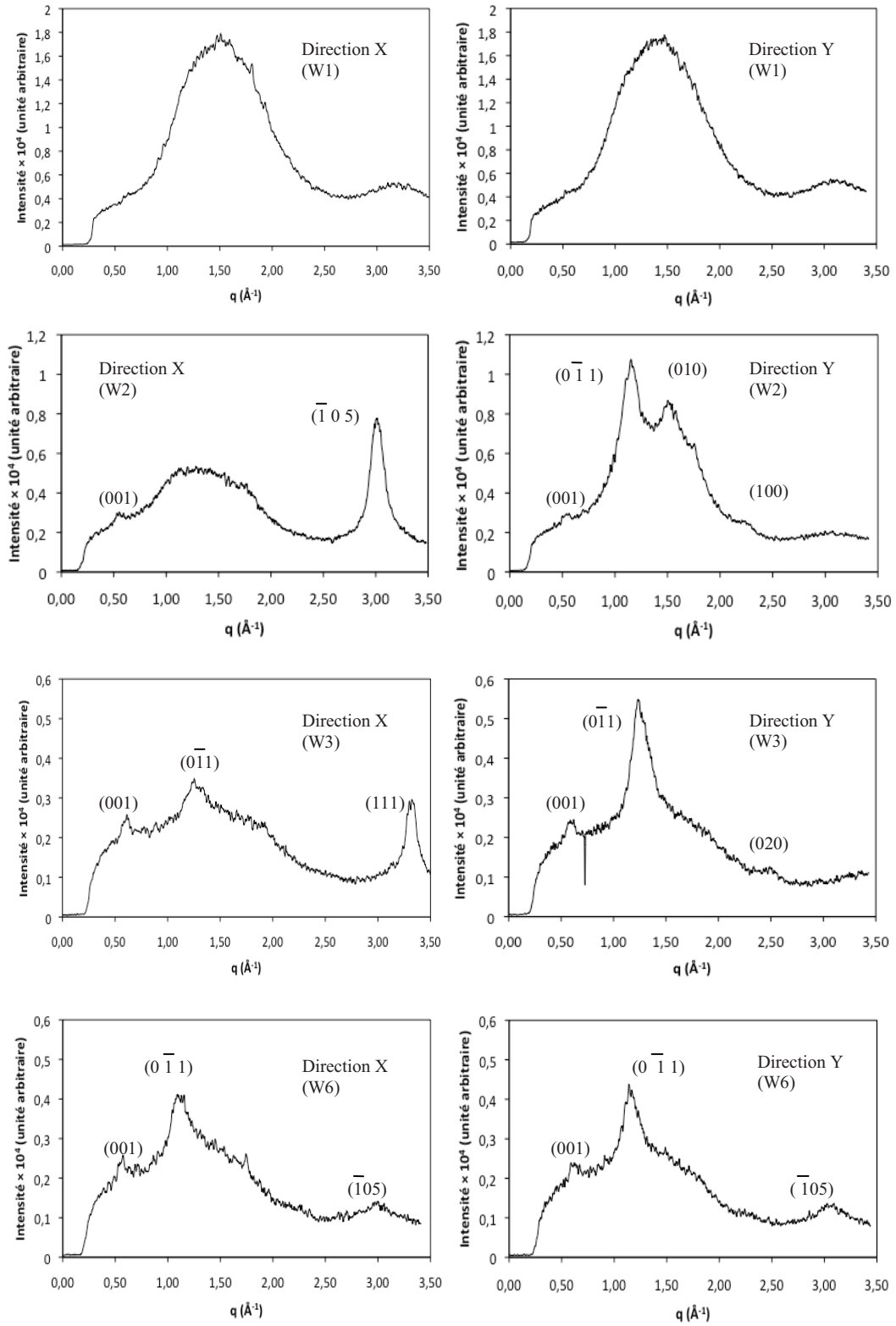


(W6) $d = 270$ mm

(Fig. 19)



(Fig. 20)



Légende des tableaux

Tableau 1. Panel des types d'eaux et des matériaux de conditionnement utilisés par les essais de cinétique de l'acétaldéhyde et l'antimoine.

(Tableau 1)

Référence	Type d'eau	Matériau de Conditionnement
A1	Eau minérale gazeuse	Verre
A2	Eau minérale gazeuse	Tricouche (PET-PA6-PET)
B1	Eau de source non gazeuse	PET
B2	Eau de source gazeuse	PET
B3	Eau de source gazeuse	PET
C	Eau de source non gazeuse	PET

Légendes de figures

Figure 1. Cinétique de migration de l'acétaldéhyde à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours dans l'eau minérale gazeuse A2 embouteillée dans une bouteille tricouche (PET-PA-PET).

Figure 2. Cinétique de migration de l'acétaldéhyde dans l'eau de source plate B1 à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 3. Cinétique de migration de l'acétaldéhyde dans l'eau de source légèrement gazeuse B2 à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 4. Cinétique de migration de l'acétaldéhyde dans l'eau de source fortement gazeuse B3 à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 5. Cinétique de migration de l'acétaldéhyde dans l'eau de source plate C à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 6. Cinétique de migration de l'antimoine dans l'eau minérale gazeuse A2 à température ordinaire et à 40°C pendant 45 jours.

Figure 7. Cinétique de migration de l'antimoine dans l'eau de source plate B1 à température ordinaire et à 40°C pendant 45 jours.

Figure 8. Cinétique de migration de l'antimoine dans l'eau de source légèrement gazeuse B2 à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 9. Cinétique de migration de l'antimoine dans l'eau de source fortement gazeuse B3 à température ordinaire et à 40°C durant 45 jours.

Figure 10. Cinétique de migration de l'antimoine dans l'eau de source plate C à température ambiante et à 40°C durant 45 jours.

Figure 11. Spectre d'absorption Infrarouge de la partie étirée d'une bouteille en PET. L'insert montre les bandes caractéristiques du PET à 1340 cm⁻¹ et à 1370 cm⁻¹ correspondantes à la conformation *trans* et *gauche* des unités d'éthylène, respectivement.

Figure 12. Thermogramme du goulot d'une bouteille en PET lors de deux chauffages successifs.

Figure 13. Thermogramme de la partie étirée d'une bouteille en PET lors de deux chauffages successifs.

Figure 14. Variation du coefficient de $\tan\phi$ et du module dynamique $|G^*|$ au cours des trois chauffages successifs mesurées à 0,09 Hz.

Figure 15. Variation du coefficient de $\tan\phi$ et du module dynamique $|G^*|$ au cours des trois chauffages successifs mesurées à 0,3 Hz.

Figure 16. Variation du coefficient de $\tan\phi$ et du module dynamique $|G^*|$ au cours des trois chauffages successifs mesurées à 1 Hz.

Figure 17. Dispositif expérimental utilisé sur la ligne D2AM (ESRF) pour obtenir les diffractogrammes de la figure 18.

Figure 18. Diffractogrammes RX petits angles (S1 à S6) et grands angles (W1 à W6) obtenus à l'aide d'un détecteur bidimensionnel. (d représente la distance sur l'échantillon à partir de l'origine référée sur la règle graduée).

Figure 19. Diffraction de rayons X petits angles (SAXS) pour un prélèvement longitudinal d'une bouteille en PET : S1 à S6 correspondant aux indications portées sur la figure 18. D est la distance de corrélation déduite de la position du maximum d'intensité diffractée $I(q)$. Le changement d'échelle pour l'axe Y correspond à la diminution de l'intensité due à la diminution de l'épaisseur de la bouteille.

Figure 20. Diffraction de rayons X grands angles (WAXS) pour un prélèvement longitudinal d'une bouteille en PET : W1 à W6 correspondant aux indications portées sur la figure 18. Le changement d'échelle pour l'axe Y correspond à la diminution de l'intensité due à la diminution de l'épaisseur de la bouteille.

Légendes des tables

Tableau 1. Panel des types d'eaux et des matériaux de conditionnement utilisés pour les essais de cinétiques de migration de l'acétaldéhyde et l'antimoine.